

PRODUCTION OF 1,3,3,3-TETRAFLUOROPROPENE

Patent number: JP11140002
Publication date: 1999-05-25
Inventor: YOSHIKAWA SATORU; KANEDA SHOZO
Applicant: CENTRAL GLASS CO LTD
Classification:
- International: *B01J27/12; C07B61/00; C07C17/25; C07C21/18;
B01J27/06; C07B61/00; C07C17/00; C07C21/00;
(IPC1-7): B01J27/12; C07B61/00; C07C21/18;
C07C17/25*
- european: C07C17/25
Application number: JP19970308541 19971111
Priority number(s): JP19970308541 19971111

Report a data error here

Abstract of JP11140002

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject compound in a high yield, by passing a specific pentafluoropropane to a reaction zone in a vapor phase at a raised temperature. **SOLUTION:** 1,1,1,3,3-Pentafluoropropane is introduced to a reaction zone in a vapor phase at a raised temperature in a reactor made of a material substantially inert to hydrogen fluoride. The reaction temperature is preferably 200-600 deg.C and the reaction pressure is 0.1-10 kg/cm² and the contact time is preferably 0.1-300 seconds generally. Preferably activated carbon or activated carbon carrying 0.1-80 wt.% calculated as a metal supplied amount of a metal compound such as chromium compound or the like is preferably used as a catalyst.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-140002

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月25日

(51) Int.Cl.⁸
C 0 7 C 21/18
17/25
// B 0 1 J 27/12
C 0 7 B 61/00 3 0 0

F I
C 0 7 C 21/18
17/25
B 0 1 J 27/12 X
C 0 7 B 61/00 3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-308541

(22) 出願日 平成9年(1997)11月11日

(71) 出願人 000002200

セントラル硝子株式会社
山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72) 発明者 吉川 悟

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ
ル硝子株式会社化学研究所内

(72) 発明者 金田 省三

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ
ル硝子株式会社化学研究所内

(74) 代理人 弁理士 西 義之

(54) 【発明の名称】 1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの製造法

(57) 【要約】

【課題】 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロ
ペンから、連続的に1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロ
ペンを製造する。

【解決手段】 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブ
ロパンを気相中で高められた温度の反応領域に通じる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを気相中で高められた温度の反応領域に通じることからなる1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパンの製造法。

【請求項2】反応領域が炭素または金属化合物が担持された炭素である請求項1記載の1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパンの製造法。

【請求項3】1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパンがトランス体およびシス体からなる1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパンである請求項1記載の1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパンの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、トリフルオロメチル基の導入試剤、医薬薬、ポリマー、機能性材料の中間原料あるいは冷媒等として有用な1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパンの製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパンの製造方法としては、従来、1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-ヨウ化プロパンをアルコール性水酸化カリウムにより脱ヨウ化水素する方法（R. N. Haszeldineら, J. Chem. Soc. 1953, 1199-1206; CA 48 5787f）または1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンをジブチルエーテル中で水酸化カリウムにより脱フッ化水素する方法（I. L. Knunyantsら, Izvest. Akad. Nauk S. S. R., Otdel. Khim. Nauk, 1960, 1412-18; CA 55, 349f）等が知られている。

【0003】また、含フッ素プロパンから脱フッ化水素させて含フッ素プロパンを製造する方法としては、2, 2-ジフルオロプロパンを731℃に加熱して1-フルオロプロパンを製造する方法（Austin et al., J. Am. Chem. Soc 75[1953]4834）、1, 1, 1-トリフルオロプロパンを830～850℃に加熱して1, 1-ジフルオロプロパンを製造する方法（Kinetic Chemical, Inc., U.S.P. 2480560[1945]）が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記のような水酸化カリウムにより脱ハロゲン化水素する方法は、反応率および選択率に優れた方法ではあるが、水酸化カリウムが化学量論量以上必要であること、また原料である1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-ヨウ化プロパンを予め調製しなければならず、工業的に適用するには困難な点が多い。

【0005】一方、脱フッ化水素による方法は原料以外の反応試剤を特に必要とせず、工業的に好ましいが、前記のように700℃以上という高温度を必要とするとい

う問題点があった。

【0006】

【課題を解決するための具体的手段】本発明者らは、工業的規模で入手できるかもしくは工業的規模で入手できる原料から比較的容易に製造可能な物質を原料とする1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパンの製造法について検討したところ、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを原料とし、これを気相中で特定の温度以上にすることで1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパンが得られ、また、触媒として活性炭またはクロム化合物等の金属化合物を担持した活性炭を用いることが特に好適であることも併せて見いだし、本発明に到達した。

【0007】すなわち、本発明は、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを気相中で高められた温度の反応領域に通じることからなる1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパンの製造法である。

【0008】本発明に使用する1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの製造方法は特に限定されない。例えば、一般式 $CF_3C_1YCH_2CHF_wC_1$ （式中、Wは0または1、Yは0～3の整数を表す。）で表されるプロパン類を触媒の存在下液相においてフッ化水素でフッ素化する方法、特に1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンをフッ化水素により液相フッ素化して製造する方法であって、触媒としてアンチモン化合物を使用する方法、または1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンあるいは1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンをクロム触媒の存在下気相においてフッ化水素でフッ素化する方法によって製造したものを挙げることができる。

【0009】本発明の方法は、フッ化水素に対して実質的に不活性な材質で造られた反応器の温度を高めた反応領域へ1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを導入することでおこなわれる。容器は通常、管状であってステンレス鋼、ハステロイ、モネル、白金、炭素またはこれらをライニングした材質が用いられる。この反応器は中空であってもよく、またフッ化水素に対して実質的に不活性な材質で造られた各種の形状の充填剤を有していてもよい。充填剤としては、白金、ニッケル、金、銀、炭素などが用いられるが、炭素からなるものが特に好ましい。この充填剤として用いられる炭素は通常活性炭であり、木材、のこくず、木炭、椰子殻炭、バーム核炭、素灰などを原料とする植物質系、泥炭、亜炭、褐炭、瀝青単、無煙炭などを原料とする石炭系、石油残渣、硫酸スラッジ、オイルカーボンなどを原料とする石油系あるいは合成樹脂を原料とするものなどがある。このような活性炭は、各種のものが市販されているのでそれらのうちから選んで使用すればよい。例えば、瀝青炭から製造された活性炭（例えば、カルゴン粒状活性炭CAL（東洋カルゴン（株）製）、椰子殻炭（例えば、武田薬品工業（株）製）などを挙げることができるが、当

然これらの種類、製造業者に限られることはない。また、これらの活性炭は通常粒状で使用するが、その形状、大きさは特に限定されず、通常の知識をもって反応器の大きさを基準に決定することができる。

【0010】また、この活性炭は、アルミニウム、クロム、マンガン、ニッケル、コバルト、チタンの中から選ばれる1種または2種以上の金属の酸化物、フッ化物、塩化物、フッ化塩化物、オキシフッ化物、オキシ塩化物、オキシフッ化塩化物等を担持した活性炭であってもよい。

【0011】これらの金属担持活性炭触媒を調製する方法は限定されないが、活性炭そのまま、または予めフッ化水素、塩化水素、塩素化フッ素炭化水素などによりハロゲンで修飾された活性炭にクロム、チタン、マンガン、ニッケル、コバルトの中から選ばれる1種または2種以上の金属の可溶性化合物を溶解した溶液を含浸するか、スプレーすることで調製される。

【0012】金属担持量は0.1~80wt%、好ましくは1~40wt%が適当である。活性炭に担持させる金属の可溶性化合物としては、水、エタノール、アセトンなどの溶媒に溶解する該金属の硝酸塩、塩化物、酸化物などが挙げられる。具体的には、硝酸クロム、三塩化クロム、三酸化クロム、重クロム酸カリウム、三塩化チタン、硝酸マンガン、塩化マンガン、二酸化マンガン、硝酸ニッケル、塩化ニッケル、硝酸コバルト、塩化コバルトなどを用いることができる。

【0013】何れの方法で金属を担持した触媒も、使用の前に所定の反応温度以上の温度で予めフッ化水素、フッ素化（および塩素化）炭化水素などのフッ素化剤で処理し、反応中の触媒の組成変化を防止することが有効である。また、反応中に酸素、塩素、フッ素化または塩素化炭化水素などを反応器中に供給することは触媒寿命の延長、反応率、反応収率の向上に有効である。

【0014】本発明の方法の反応温度は200~600℃、好ましくは250~500℃であり、反応温度200℃よりも低ければ反応は遅く実用的ではない。反応温度が600℃を超えても特に反応率は向上せず、分解生成物、二量化物等が生成し、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの選択率が低下するので好ましくない。

【0015】本発明の方法において、反応領域へ供給する1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンは、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスを同時に供給してもよい。また、フッ化水素を共存させてもよい。

【0016】反応圧力は特に限定されないが、装置の面から0.1~10kg/cm²で行うのが好ましい。系内に存在する原料有機物とフッ化水素が、反応系内で液化しないような条件を選ぶことが望ましい。接触時間は、通常0.1~300秒、好ましくは5~200秒である。

【0017】本発明の方法により処理されて反応器より

流出する1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを含む生成物は、公知の方法で精製されて製品となる。精製方法は限定されないが、例えば、生成物を最初に水または/およびアルカリ性溶液で洗浄して塩化水素、フッ化水素などの酸性物質を除去し、乾燥の後、蒸留に付して有機不純物を除くことで行うことができる。

【0018】本発明の方法においては、生成物の1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンはトランス体とシス体の混合物として得られるが、シス体は原料の1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンと沸点が近く、しかも共沸様の挙動を示すので容易に分離できない。そこで、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンのトランス体およびシス体並びに1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンからなる混合物（生成物）を蒸留してトランス体のみを回収し、残りのシス体と1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを分離することなく、再び本発明の反応に供することができる。すなわち、分離回収の困難なシス体を取って分離することなく、トランス体として回収することで高純度の1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを製造することができる。

【0019】

【実施例】〔調製例1〕300gの特級試薬Cr(NO₃)₃・9H₂Oを1リットルの純水に溶かした溶液に、直径4~6mm、表面積1200m²/g、細孔径18Aの粒状活性炭（武田薬品工業、粒状白鷺GX）1.8リットルを浸漬し、一昼夜放置した。次に濾過して活性炭を取り出し、熱風循環式乾燥器中で100℃に保ち、さらに一昼夜乾燥した。得られたクロム担持活性炭を加熱装置を備えた直径3.5cm長さ150cmの円筒形SUS316L製反応管に充填し、窒素ガスを流しながら300℃まで昇温し、水の排出が見られなくなった時点で、窒素ガスにフッ化水素を同伴させその濃度を徐々に高め、反応器温度を350℃に上げ、その状態を1時間保ち触媒の調製を行った。

【実施例1】外部加熱装置により加熱する円筒形反応管からなる気相反応装置（SUS316L製、直径2.5cm・長さ40cm）に気相フッ素化触媒として調製例1で調製した触媒を150ミリリットル充填した。約50ml/分の流量で窒素ガスを流しながら反応管の温度を380℃に上げ、フッ化水素を約0.3g/分の速度で1時間にわたり導入し続けた。フッ化水素の導入を停止し、窒素ガスの流量を20ml/分に減らし、原料有機物として1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロペンを予め気化させて0.44g/分の速度で反応器へ供給開始した。

【0020】反応開始1時間後には反応は安定したので、反応器から排出する生成ガスを水中に吹き込み酸性ガスを除去した後、ドライアイス-アセトントラップで捕集した。捕集した有機物をガスクロマトグラフィー

で分析した結果を表1に示した。

【表1】

【0021】

| 実施例 | PFP 供給 速度 g/min | 窒素 供給 速度 ml/min | HF 供給 速度 ml/min | 反応 温度 ℃ | 生成物 (%) | | |
|-----|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------|---------|------------|------------|
| | | | | | PFP | TFP (t) | TFP (c) |
| 1 | 0.44 | 20 | — | 380 | 8.3 | 70.8 | 17.6 |
| 2 | 0.48 | 20 | — | 350 | 14.6 | 68.6 | 16.5 |
| 3 | 0.48 | 20 | — | 300 | 30.5 | 57.2 | 12.1 |
| 4 | 0.21 | 150 | 0.28 | 255 | 74.5 | 21.0 | 3.9 |

PFP : 1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン

TFP (t) : 1,3,3,3-テトラフルオロプロペン (トランス)

TFP (c) : 1,3,3,3-テトラフルオロプロペン (シス)

【0022】【実施例2】外部加熱装置により加熱する円筒形反応管からなる気相反応装置 (SUS316L製、直径2.5cm・長さ40cm) に気相フッ素化触媒として調製例1で調製した触媒を150ミリリットル充填した。約50ml/分の流量で窒素ガスを流しながら反応管の温度を380℃に上げ、フッ化水素を約0.3g/分の速度で1時間にわたり導入し続けた。次に反応管の温度を350℃に下げ、フッ化水素の供給を停止し、窒素ガスの流量を20ml/分に減らし、原料有機物として1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンを予め気化させて0.48g/分の速度で反応器へ供給開始した。

【0023】反応開始1時間後には反応は安定したので、反応器から流出する生成ガスを水中に吹き込み酸性ガスを除去した後、ドライアイス-アセトントラップで捕集した。捕集した有機物をガスクロマトグラフィーで分析した結果を表1に示した。

【0024】【実施例3】1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンを反応温度300℃で反応させる以外実施例2と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

【0025】【実施例4】外部加熱装置により加熱する円筒形反応管からなる気相反応装置 (SUS316L

製、直径2.5cm・長さ40cm) に気相フッ素化触媒として調製例1で調製した触媒を150ミリリットル充填した。約150ml/分の流量で窒素ガスを流しながら反応管の温度を380℃に上げ、フッ化水素を約0.28g/分の速度で1時間にわたり導入し続けた。反応管の温度を255℃に下げ、フッ化水素の供給量、窒素ガスの流量をそのままにして、原料有機物として1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンを予め気化させて0.21g/分の速度で反応器へ供給開始した。

【0026】反応開始1時間後には反応は安定したので、反応器から排出する生成ガスを水中に吹き込み酸性ガスを除去した後、ドライアイス-アセトントラップで捕集した。捕集した有機物をガスクロマトグラフィーで分析した結果を表1に示した。

【0027】

【発明の効果】本発明の1,3,3,3-テトラフルオロプロペンの製造法は、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンを原料とし、連続的に1,3,3,3-テトラフルオロプロペンを製造できるので、工業的な製造法として有用である。